

(9)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-286651

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl. C04B 28/02
// (C04B 28/02
C04B 24:26
C04B 22:14
C04B 22:08)
C04B103:14
C04B103:30
C04B111:20

(21)Application number : 08-122842

(71)Applicant : DENKA GRACE KK

(22)Date of filing : 22.04.1996

(72)Inventor : NAKAMURA SEIJI
AIZAWA KENICHI

(54) HARDENING REGULATING METHOD OF CEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject method capable of preventing coagulation and preserving even if a kneaded cement material is passed away over a long period of time without being used after once being mixed with water and kneaded, having a sufficient workability without slump loss at the time of using actually and capable of obtaining a hardened body having a higher compression strength than that a fresh concrete is used.

SOLUTION: A polycarboxylic acid based water reducing agent for cement having a polyoxyethylene group is added to a cement kneading material in a form like paste or slurry in which a hydration of the cement is retarded by adding a caking retarder, moreover, a cement hardening accelerator prepared by blending 20-200 pts.wt. gypsum into 100 pts.wt. calcium aluminate silicate is added.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286651

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 11 月 4 日

(51) Int. Cl. ⁶ C04B 28/02 // (C04B 28/02 24:26 22:14	識別記号	庁内整理番号	F I C04B 28/02	技術表示箇所
--	------	--------	-------------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-122842

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 4 月 22 日

(71) 出願人 591224331

デンカグレース株式会社
東京都港区赤坂 4 丁目 12 番 6 号

(72) 発明者 中村 聖二

埼玉県浦和市三室 1675-6

(72) 発明者 会沢 賢一

川崎市幸区川原町 1-2-1043

(74) 代理人 弁理士 鈴木 定子

(54) 【発明の名称】 セメントの硬化調整方法

(57) 【要約】

【課題】 一旦水を添加して混練して使用することなく長時間経過したセメント混練材料であっても、長時間凝結を防止して保存し、現実に使用するときにはスランブルロスもなく十分な作業性を有し、しかもフレッシュコンクリートを使用した場合よりも高い圧縮強度を有する硬化体を得る。

【解決手段】 凝結遅延剤を添加してセメントの水和を遅延させておいた、ペーストないしスラリー状のセメント混練材料に、ポリオキシエチレン基を有するポリカルボン酸系セメント減水剤を添加し、更に、カルシウムアルミネートシリケート 100 重量部に対し 20~200 重量部の石こうを配合してなるセメント硬化促進剤を添加することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

1 **【請求項 1】** 凝結遅延剤を添加してセメントの水和を遅延させておいた、ペーストないしスラリー状のセメント混練材料に、ポリカルボン酸系セメント減水剤を添加し、更にカルシウムアルミネートシリケートと石こうとからなるセメント硬化促進剤を添加することを特徴とするセメントの硬化調整方法。

【請求項 2】 ポリカルボン酸系セメント減水剤が、ポリオキシエチレン基を有するポリカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 記載のセメントの硬化調整方法。

【請求項 3】 カルシウムアルミネートシリケートと石こうとからなるセメント硬化促進剤が、カルシウムアルミネートシリケート 100 重量部に対し、石こう 20～200 重量部配合されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のセメントの硬化調整方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明が属する技術分野】 本発明は、凝結遅延剤を添加して保存した、未硬化のモルタルやコンクリート等のペーストないしスラリー状のセメント混練材料を使用するにあたり、その流動性、作業性を改良させると共に、長期強度を向上させるセメントの硬化調整方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セメントと骨材と水を混練したペースト状ないしスラリー状のセメントモルタルやコンクリート等のセメント混練材料は、モルタルやコンクリートを打設する際に使用される材料であるが、水を加えて混練後一定時間内に使用しないと硬化して使用不可能になり、廃棄せざるを得ない状態になる。このような資源の無駄を排除するため、セメントを水と混練後、セメントやコンクリートの使用が延期された場合には、凝結遅延剤を添加して後日の使用に対処する方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようにして凝結を遅延させたモルタルやコンクリートは確かに未だ流動性を保っているが、凝結を遅延させた結果、スランブロス（スランプの低下）が大きく作業が困難で、打設しても凝結が遅くフレッシュコンクリートに比して扱い難い欠点があった。そこで、セメント硬化促進剤を添加して凝結を遅延させたコンクリートに活性を付与する方法も試みられているが、一旦凝結を遅延させたモルタルやコンクリートはスランブロスが極度に大きいため取り扱い難い状態にある。

【0004】 一旦水を加えて混練したモルタルやコンクリートについて、使用時期が遅れることが判明した場合に直ちに凝結遅延剤を添加する。その結果、スランブロスは一挙に回復するが、更に長時間経過するとスランプが低下し、そのままでは使用しがたい状態になっている。したがって、凝結を遅延させたモルタルやコンクリートにおいては、まずスランブロスを回復させねば作業

が困難である。更に、凝結遅延剤を添加したモルタルやコンクリートは凝結が遅いため、初期強度の発見が遅れ、モルタルやコンクリートの打設効率を低下させる。そこで、凝結を遅延させたモルタルやコンクリートに、フレッシュモルタルやフレッシュコンクリートと同様の取扱い易さを付与し、セメントに水を加えて混練した後長時間使用しなかったセメント混練材料を有効に利用する技術が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決することを目的とし、その構成は、凝結遅延剤を添加してセメントの水和を遅延させておいた、ペーストないしスラリー状のセメント混練材料に、ポリオキシエチレン基を有するポリカルボン酸系セメント減水剤を添加し、更に、カルシウムアルミネートシリケート 100 重量部に対し 20～200 重量部の石こうを配合してなるセメント硬化促進剤を添加することを特徴とする。

【0006】 本発明は凝結遅延剤を添加して時間が経過しスランブロスが大きく使用しがたいモルタルやコンクリートに対し、特定の高性能セメント減水剤を添加することにより低下したスランブロスを回復し、更に特定の硬化促進剤を添加することによりスランブロスを回復すると共に、強度発現の遅れを取り戻すことに成功したものである。本発明に使用する高性能減水剤はポリカルボン酸系高性能減水剤であり、そのまま或いは塩として用いる。本発明者らはポリカルボン酸系減水剤が他の高性能減水剤と異なり、失われたスランプを回復する顕著な効果を有することを見出して本発明を完成するに至った。

【0007】 更に、ポリカルボン酸系セメント減水剤の他に、カルシウムアルミネートシリケートに石こうを配合してなる硬化促進剤を添加する。この硬化促進剤はその急結効果が緩徐であり、特にポリカルボン酸系セメント減水剤と併用した場合に時間の経過と共に進行するスランブロスを顕著に低減させると共に、硬化体はフレッシュコンクリートよりも優れた長期強度を有する事実を見出して完成したものである。すなわち、本発明はポリカルボン酸系セメント減水剤とカルシウムアルミネートシリケートと石こうとからなる硬化促進剤を併用することにより、凝結遅延剤を添加して時間の経過したモルタルやコンクリートの作業性を改善し、しかも優れた中期及び長期の強度を発現させることに成功したものであり、ポリカルボン酸系セメント減水剤とカルシウムアルミネートシリケートと石こうとからなる硬化促進剤の併用により、水を加えて混練後長期間経過したモルタルやコンクリートの使用が始めて可能となった。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明におけるセメント混練材料とはセメントに水、骨材及び他の混和剤など必要な成分を配合混練して得られたペースト状ないしスラリー状の

モルタル或いはコンクリートであり、セメントが未だ活性を有する状態のものを指称する。一般にはアジテータ一車等で運搬され、そのまま使用される状態である。

【0009】凝結遅延剤としては、セメント混練材料の凝結を遅延させる効果を有する物質であれば特に限定はないが、グルコン酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸系が好ましい。凝結遅延剤はセメントに対し0.05～5%、好ましくは0.1～2%である。一般には凝結を遅延させるべき期間の長さに応じて凝結遅延剤の添加量を増減する。0.05%未満では凝結を遅延させる効果がほとんどなく、5%を越えると遅延剤が無駄に浪費される。一般には、凝結遅延剤は10～30%水溶液として添加される。遅延剤の添加時期はフレッシュコンクリートの混練と同時によいが、フレッシュコンクリートは使用目的量だけを混練配合するものであり、前もって使用を目的としない水と混練したモルタルやコンクリートを製造することは予定していない。したがって、一般には混練後すでに時間が経過し、且つセメントが未だ活性を保っているときである。

【0010】本発明で使用する硬化促進剤は、カルシウムアルミネートシリケートに石こうを配合したものである。カルシウムアルミネートシリケートは、その組成領域が、 $\text{CaO} : 60 \sim 30$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 20 \sim 60$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 5 \sim 25$ 重量%であり、好ましくは $\text{CaO} : 55 \sim 30$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 30 \sim 60$ 重量%、 $\text{SiO}_2 : 10 \sim 20$ 重量%である。 CaO が30重量%未満或いは Al_2O_3 が60重量%を越えると急硬性が劣り、逆に CaO が60重量%を越え或いは Al_2O_3 が20重量%未満であると、大量の凝結調整剤を添加しても瞬結して作業性の点から好ましくない。また、 SiO_2 が5重量%未満であるとポルトランドセメント中の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の水和が極端に遅れるため長期的な強度の伸びを期待できず、逆に25重量%を越えると初期強度が小さい。カルシウムアルミネートシリケートはガラス転移点を示すものが好ましく、少

なくとも50重量%以上がガラス転移点を示すものであるとより好ましい。

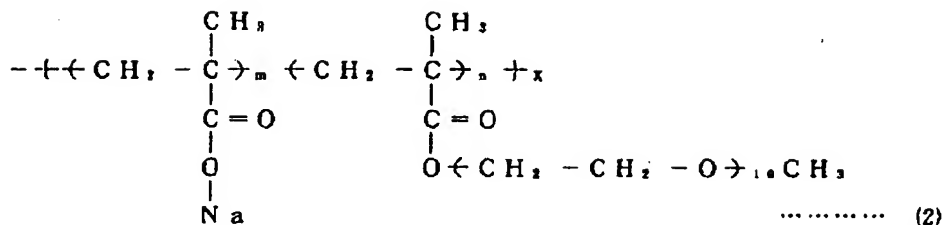
【0011】本発明の硬化促進剤には石こうを配合する。石こうは二水石こう、半水石こう、II型無水石こう、III型無水石こう等であり、作業性或初期強度発現性の点からII型無水石こうが特に優れており、通常ブレン比表面積で $3000 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以上の粉砕物が使用される。石こうの配合量はカルシウムアルミネートシリケート100重量部に対し、20～200重量部、好ましくは50～150重量部である。20重量部未満では石こうを添加した効果が現れず、200重量部を越えると未反応の石こうによる膨張のために長期的に強度の低下が起こる。

【0012】好ましい凝結促進剤の添加量は、凝結遅延剤の量と遅延剤添加後の経過時間によって変動する。大量の凝結遅延剤を添加した場合でも、数日間も未硬化の状態に維持した場合には少量の凝結促進剤の添加で十分な効果が得られる。凝結遅延剤添加後の経過時間が一定なら、添加した凝結遅延剤の量にほぼ比例して使用すべき凝結促進剤の量も増加する。一般には、凝結促進剤の配合量はセメント100重量部に対し、0.3～20重量部、好ましくは0.5～4.0重量部であり、カルシウムアルミネートシリケートに上記の量の石こうを配合した凝結促進剤の50～70%スラリーを使用する。

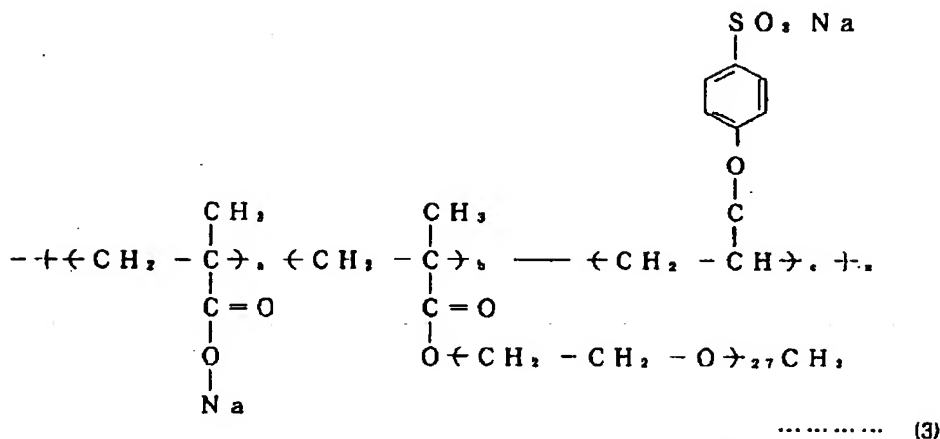
【0013】本発明で使用するポリカルボン酸系高性能減水剤としては、比較的多くのカルボキシル基を有するモノマーの重合体であり、中でもポリオキシエチレン基を有するものが特に好ましい。更にポリオキシエチレン基の重量比が全重合体の重量の50重量%以上を占めるポリカルボン酸系減水剤は優れた効果を有する。このようなポリカルボン酸としては、例えば、次式の(1)、(2)及び(3)の化合物を挙げることができる。

【0014】

【化1】



モル比率： $m/n = 7/3$ 、平均分子量 約 3 万



モル比率: $a/b/c = 2/2/0.06$ 、平均分子量 約 5 万

ント混練材料に添加して失われたスランプロスを復元するばかりでなく、その後のスランプロスを最小限に止める効果を有する。したがって、ポリカルボン酸系減水剤を添加されたセメント混練材料はフレッシュコンクリートと比較しても、そのスランプの低下率ははるかに緩やかであり、作業が長引いても安心して使用することができる。

50 混和剤：AE減水剤 WRDA標準型1種（デンカグレ

ース社製)

空気量調整剤: AEA-S (デンカグレース社製)

遅延剤: リカバー (デンカグレース社製、グルコン酸 20%水溶液)

高性能減水剤: SUPER-100PHX (主成分、化学式(1)の構造式を有する化合物の 20%水溶液、デンカグレース社製)

硬化促進剤: DBF-SL (デンカグレース社製、カルシウムアルミネートシリケート 100重量部に対し 100重量部の II 型無水石こうが配合されている。固形分 60%のスラリーとして用いた。)

表 1 の 1

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位数 (kg/m³)				AE 減水剤 (C×%)	空気量調整剤 (C×%)	凝結始発時間一分	圧縮強度 (N/mm²)	
		水	セメント	細骨材	粗骨材				7 日	28 日
58.5	45.8	186	318	793	967	1	0.001	7-35	31.7	39.1

注: (C×%) はセメント 100 重量部に対する % である。

表 1 の 2

上段: スランブ (cm)					下段: 空気量 (%)				
直後	30 分	60 分	90 分	120 分	直後	30 分	60 分	90 分	120 分
20.0	18.5	15.5	14.5	12.5	4.5	4.5	4.1	4.3	4.0

【0020】実施例 1

表 1 の 1 に示す配合のセメント混練材料を用いて、混練後 120 分経過した後に表 2 に示す量の凝結遅延剤を添加した。遅延剤添加直後及び 24 時間経過後のスランブを表 2 に記載した。遅延剤を添加して 24 時間経過後に、表 2 に示す量の減水剤及び凝結促進剤を添加し、添

【0018】比較例 1

セメント、骨材、水及び混和剤を表 1 の 1 に示す割合で配合した。走行中のアジテーター車と同一条件で緩く攪拌を続け、混練直後、30 分後、60 分後、90 分後及び 120 分後のスランブと空気量を測定し、表 1 の 2 に記載した。更に、このコンクリートの凝結始発時間、打設後の 7 日強度及び 28 日強度を測定し、表 1 の 1 に併記した。表 1 は同一原料を用い、異なる日に行った 3 回の実験の平均値である。

【0019】

【表 1】

加直後、30 分後、60 分後、90 分後及び 120 分後のスランブを測定して表 2 に併記した。更に、凝結始発時間、7 日及び 28 日後の圧縮強度を測定し、表 2 に併記した。

【0021】

【表 2】

遅延剤 添加率 ※	遅延剤添加後の スランブ (cm)		高性能 減水剤 添加率 ※	凝結 遅延剤 添加率 ※	スランブ (cm)					凝結始発 時間一分	圧縮強度 (N/mm ²)		備考
	直後	24時間			直後	30分	60分	90分	120分		7日	28日	
0.1	20.0	12.0	0.04	0.6	17.5	17.0	15.5	15.0	13.5	13-05	36.1	40.6	実施例
0.1	20.5	12.0	0.04	1.2	18.0	17.0	14.5	10.0	7.5	11-55	38.6	43.2	実施例
0.1	21.0	12.0	0.08	0.6	20.5	20.5	20.0	18.5	16.5	13-35	35.8	41.0	実施例
0.1	20.5	12.0	0.08	1.2	21.5	21.5	19.5	17.5	15.0	12-40	37.0	42.8	実施例
0.15	21.5	18.0	0.03	1.2	21.0	20.0	18.5	17.0	14.0	14-10	38.8	42.5	実施例
0.15	20.5	16.5	0.06	3.6	22.5	20.5	19.0	16.0	14.0	9-15	38.7	43.6	実施例
0.1	21.0	17.5	0	3.6	18.0	12.0	6.5	5.0	4.5	7-25	35.0	43.0	比較例
0.15	21.5	18.0	0	0.9	17.5	13.5	13.5	12.5	10.5	28-40	39.4	42.3	比較例

注：※印はセメント100重量部に対する重量%である。

【0022】表2から明らかなように、適正量のポリカルボン酸系減水剤及び凝結促進剤を添加すると長期にわたり好ましいスランブが継続し、しかも硬化体は高い中、長期強度を有する。また、同一配合のコンクリートであってもバラツキが大きく、遅延剤を添加後現実に使用するとき、作業可能なスランブを有する場合もある。このような場合であっても、硬化促進剤を添加することにより急速にスランブの低下が進行するので、ポリカルボン酸系減水剤の併用が好ましい。

【0023】更に、凝結促進剤と高性能減水剤の添加量は凝結を遅延させたモルタルやコンクリートの状態を観察した上で決定すべきものである。同一配合のモルタルやコンクリートに同一量の凝結遅延剤を添加して同一時

20 間放置した場合であっても、細骨材の相違や温度や湿度の影響を受け、スランブは大きく変動する。したがって、現実の実施にあたってはモルタルやコンクリートの状態を観察して好ましい高性能減水剤の添加量及び凝結促進剤の添加量を決定すべきである。

【0024】

30 【発明の効果】本発明により、一旦水を添加して混練して使用することなく長時間経過したセメント混練材料であっても、長時間凝結を防止して保存し、現実に使用するときにはスランブロスもなく充分な作業性を有し、しかもフレッシュコンクリートを使用した場合よりも高い圧縮強度を有する硬化体を得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年5月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【表2】

【表 2】

遅延剤 添加率 ※	遅延剤添加後の スランブ (cm)		高性能 減水剤 添加率 ※	凝結 促進剤 添加率 ※	スランブ (cm)					凝結始発 時間-分	圧縮強度 (N/mm ²)		備考
	直後	24時間			直後	30分	60分	90分	120分		7日	28日	
0.1	20.0	12.0	0.04	0.6	17.5	17.0	15.5	15.0	13.5	13-05	36.1	40.6	実施例
0.1	20.5	12.0	0.04	1.2	18.0	17.0	14.5	10.0	7.5	11-55	38.6	43.2	実施例
0.1	21.0	12.0	0.08	0.6	20.5	20.5	20.0	18.5	18.5	13-35	35.8	41.0	実施例
0.1	20.5	12.0	0.08	1.2	21.5	21.5	19.5	17.5	15.0	12-40	37.0	42.8	実施例
0.15	21.5	18.0	0.03	1.2	21.0	20.0	18.5	17.0	14.0	14-10	38.8	42.5	実施例
0.15	20.5	16.5	0.06	3.6	22.5	20.5	19.0	18.0	14.0	9-15	38.7	43.6	実施例
0.1	21.0	17.5	0	3.6	18.0	12.0	6.5	5.0	4.5	7-25	35.0	43.0	比較例
0.15	21.5	18.0	0	0.9	17.5	13.5	13.5	12.5	10.5	28-40	39.4	42.3	比較例

注：※印はセメント100重量部に対する重量%である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

22:08)

103:14

103:30

111:20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USE TO)